Untersuchungen über Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt

von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Leslie Gladstone Cook
aus Paris, Canada

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1939
Tag der Promotion: 22. Juni 1939.

Druck: Karl u. Richard Hoffmann, Bln.-Charlottenburg Schillerstr. 44.

31

Referenten: Prof. Dr. O. Hahn
Prof. Dr. P. Thiessen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie". (B) 42, 221 - 239. 1939. 221
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

Untersuchungen über Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode[1]).

Von

Leslie G. Cook, B. A. (Tor.).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 1. 39.)

1. Es wird gezeigt, in welcher Weise Versuche anzusetzen sind, wenn zuverlässige Rückschlüsse über Strukturänderungen von Substanzen mittels der Emaniermethode gezogen werden sollen.

2. Das thermische Verhalten von Chrom- und Eisenhydroxyden wird untersucht. Bei Hydroxyden, die nicht über die sogenannte „Verglimmtemperatur" vorerhitzt wurden, sind verwertbare Aussagen nur schwer zu machen. Immerhin ergeben sich Rückschlüsse auf die Beeinflussung der „Verglimmtemperatur" bei Chromhydroxyden durch vorhandenen Sauerstoff und über die Angreifbarkeit von oberflächenreichen Chromhydroxyden durch Sauerstoff bei Zimmertemperatur.

Bei Hydroxyden, die über ihre „Verglimmtemperatur" vorerhitzt sind, werden die Verhältnisse einfacher. Der Zusammenhang zwischen den Emaniervermögenskurven und der sogenannten Platzwechseltemperatur wird besprochen. Der Grund des bei Hahn und Senftner[2]) und anderen untersuchten „Auflockerungs"-Effektes wird in einer plötzlichen Teilchenvergrößerung gefunden, und es wird versucht, diese durch Ausheilung des Gitters zu erklären.

Vorbemerkungen und Problemstellung.

Von der in einem radioaktiven Salz oder in einer ein solches enthaltenden Substanz gebildeten Emanation entweicht immer nur ein bestimmter Bruchteil nach außen, während der Rest innerhalb des Körpers zerfällt. Die nach außen gelangende Menge ist nicht nur von der Zerfallszeit der betreffenden Emanation abhängig, sondern auch von der Temperatur des betreffenden Körpers, weil durch Temperaturerhöhung die Diffusion begünstigt wird.

Rutherford[3]) untersuchte als erster die Temperaturabhängigkeit der Emanationsabgabe bei Thoriumhydroxyd. Ähnliche Versuche machte Kolowrat[4]) mit Bariumhalogeniden, in denen Radium eingebaut war. Beide stellten Unstetigkeiten in der Emanations-

[1]) D 11. [2]) O. Hahn und V. Senftner, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. [3]) E. Rutherford, Physik. Z. **2** (1901) 429. [4]) L. Kolowrat, Le Radium **4** (1907) 317; **6** (1909) 321; **7** (1910) 266.

abgabe mit steigender Temperatur fest, was auf einen Einfluß der Substanzänderungen auf die Emanationsabgabe hindeutete. Die Emanationsabgabe aus festen Substanzen als Mittel zu Strukturuntersuchungen hat als erster Otto Hahn herangezogen und mit seinen Mitarbeitern im Laufe der letzten Jahre zahlreiche Untersuchungen darüber durchgeführt.

Über die Möglichkeiten des Einbaues der radioaktiven Substanz in den zu untersuchenden Körper ist von O. Hahn[1]) schon ausführlich berichtet worden. Deshalb soll hier nur angeführt werden, welche Faktoren die Emanationsabgabe beeinflussen können.

a) Der Rückstoß beim radioaktiven Zerfall. Durch den beim radioaktiven Zerfall erhaltenen Rückstoß, dessen Energie zum Zurücklegen eines Weges von etwa 400 Å in der festen Substanz ausreicht[2]), kann ein bestimmter Bruchteil der Emanation die Substanz verlassen. Dieser Bruchteil ist temperaturunabhängig.

b) Die in die Substanz hineingeschossenen Emanationsatome können durch Diffusion entweichen. Dieser Bruchteil ist temperaturabhängig.

Unter „Emaniervermögen" versteht man das Verhältnis zwischen der dauernd gleichmäßig abgegebenen Emanationsmenge und der insgesamt gebildeten (pro Zeiteinheit). Dabei sind alle Bedingungen (wie Temperatur, Feuchtigkeit usw.) konstant zu halten. Wenn man dann eine von diesen Bedingungen ändert, darf man nicht vergessen, daß das Emaniervermögen auf drei unabhängige Arten beeinflußt werden kann. Man kann irreversible Änderungen an dem Körper hervorrufen (z. B. Zersetzungen, Kristallisation usw.); es können reversible Prozesse vor sich gehen, z. B. Anlagerung und Abspaltung von Wassermolekülen, oder es kann eine Beeinflussung des Indikators selbst stattfinden durch Erhöhung der thermischen Energie der Emanationsatome.

In der vorliegenden Arbeit ist im allgemeinen nur die Temperatur variiert, und andere Bedingungen, wie Feuchtigkeit usw., wurden konstant gehalten. Wenn nun die Temperatur geändert wird, und wenn man immer mit vorerhitzten Präparaten arbeitet, an denen dann bei niedriger Versuchstemperatur nichts mehr geschieht, läßt sich die herauskommende Emanationsmenge E als Summe zweier

[1]) O. Hahn, Applied Radiochemistry, Cornell University Press 1936.
[2]) M. Heckter, Glastechn. Ber. **12** (1934) 156 bis 177.

Größen, nämlich des durch Rückstoß herausgelangenden temperaturunabhängigen Anteils E_0 und des durch Diffusion entweichenden temperaturabhängigen Anteils $\Theta(T)$, darstellen.

Also ist

$$E = E_0 + \Theta(T). \tag{1}$$

Man kann nun ein frisch gefälltes Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorerhitzen. Danach stellt man für jedes Präparat die Funktion (1) experimentell fest. Voraussetzung ist dabei also, daß in der experimentellen Bestimmung von (1) die entsprechende Vorbereitungstemperatur nicht überschritten wird, sonst treten neue irreversible Änderungen ein; man erhält ein neues Präparat. Wenn verschiedene Vorbereitungstemperaturen T_1, T_2, $T_3 \rightarrow T_n$ gewählt werden, hat man

$$\left.\begin{aligned} E_{T_1} &= E_{0_{T_1}} + \Theta_{T_1}(T) \quad \text{für Präparat (1), nämlich frisch gefälltes Präparat bis } T_1 \text{ vorerhitzt} \\ E_{T_2} &= E_{0_{T_2}} + \Theta_{T_2}(T) \quad \text{„ „ (2), „ „ „ „ „ } T_2 \text{ „} \\ E_{T_n} &= E_{0_{T_n}} + \Theta_{T_n}(T) \quad \text{„ „ } (n), \text{ „ „ „ „ „ } T_n \text{ „} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Auf diese Weise erhält man eine Schar von Kurven, die durch eine Schar von Gleichungen (1) dargestellt werden kann.

Die Änderung der Konstanten dieser Gleichung, beim Fortschreiten zur nächsten Vorbereitungstemperatur, gibt den Einfluß der Temperatur auf das Emaniervermögen wieder, der durch irreversible Präparatänderungen bedingt ist.

Auf diese Weise kann man experimentell die Summe von Emaniervermögensänderungen, die durch Temperaturänderungen verursacht werden, tatsächlich in ihre Bestandteile zerlegen. Erst dann sind Aussagen möglich über die Art von Strukturänderungen, die in einem frisch gefällten Präparat durch Erhitzung hervorgerufen werden.

Experimenteller Teil.

Die für die Versuche benutzte Apparatur (Fig. 1) beruht im Prinzip auf der von RUTHERFORD[1]) angegebenen. Durch den Hahn A ist es möglich, die Richtung des Gasstromes zu wechseln. Dadurch, daß in der Zwischenzeit zwischen zwei Messungen keine Emanation durch die Kammer geleitet wird, kann die Isolation niedrig gehalten werden, ferner können Thermoelement und Ofen entfernt werden, ohne daß Luft das Präparat erreicht. Die in der Kammer zur Messung gelangende Emanationsmenge hängt nicht nur von der Größe der

[1]) E. RUTHERFORD, loc. cit.

Kammer, sondern auch von dem Bruchteil der auf dem Wege zur Kammer zerfallenden Emanation ab. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird zwar dieser letztere Bruchteil verkleinert, andererseits aber wird mehr Emanation der Messung in der Kammer entzogen. Es ist zweckmäßig, das dabei auftretende Maximum der

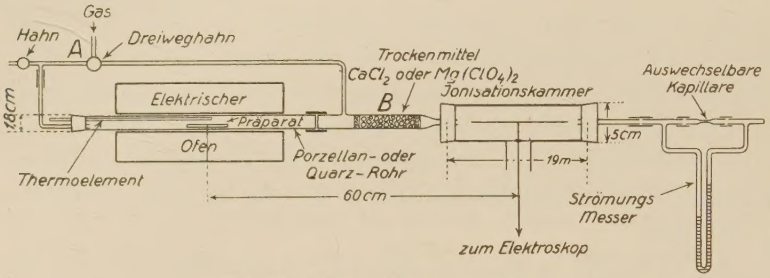

Fig. 1. Emanationsapparatur.

Aktivität und die dazu gehörende Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen und diese bei den Messungen zu verwenden. Dadurch wird auch gleichzeitig eine größere Unabhängigkeit von Stromschwankungen erreicht. Bei der Eichung ist zu berücksichtigen, daß der verwendete Strömungsmesser Volumen pro Zeiteinheit mißt. Daher spielen auch

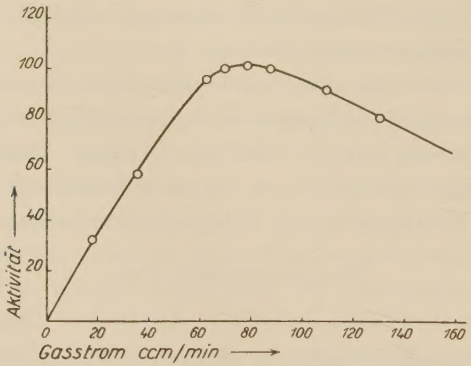

Fig. 2. Abhängigkeit der gemessenen Aktivitäten vom Gasstrom.

die Querschnitte der verschiedenen Apparatteile (Effektivquerschnitt des mit Substanz gefüllten Trockenrohres B) eine Rolle für die Lage des Maximums. Fig. 2 zeigt eine solche Eichungskurve. Bei Beachtung aller Fehlerquellen läßt sich eine Meßgenauigkeit von $\pm 0{\cdot}5\,\%$ erreichen. In den folgenden Kurven bedeuten die um die Punkte gezogenen Kreise die Fehlergrenze.

Darstellung der Präparate.

1. Chromhydroxyd. Bei der Darstellung wurde ausgegangen von der Feststellung von KOHLSCHÜTTER[1]), daß Chromhydroxyd je nach der Fällungsmethode verschiedene Arten von Strukturen besitzt. Die Fällungen erfolgten erstens durch Zugabe von Chromnitratlösung zu Ammoniaklösung und zweitens durch Zugabe von Ammoniaklösung zu Chromnitratlösung.

Präparat 1. Eine Radiothornitrat enthaltende 0·02 norm. Chromnitratlösung wurde langsam in überschüssige 0·1 norm. Ammoniaklösung getropft und dann der Niederschlag ausgewaschen, bis einige Milligramm des Niederschlages nach Wiederauflösung keine Nitratreaktion mit Diphenylamin mehr gaben. Der feine blaue Niederschlag peptisiert leicht und kann nur durch ein Membranfilter zurückgehalten werden. Er blieb auch nach dem Trocknen pulverförmig. Er enthielt etwa 0·01 mg Radiumäquivalent Radiothor pro Gramm.

Präparat 2. 0·02 norm. Ammoniaklösung wurde unter dauerndem Rühren in 0·1 norm. Radiothor enthaltende Chromnitratlösung eingetropft. Im Gegensatz zu der ersten Methode, bei der die Fällung sofort beginnt, erfolgt sie hier erst nach Zugabe von etwa zwei Dritteln der äquivalenten Ammoniakmenge.

Der dunkelgrün flockige Niederschlag wurde durch Dekantieren nitratfrei gewaschen und filtriert. Er bildete nach dem Trocknen größere Brocken, die vor der Untersuchung gepulvert wurden. Dieses Präparat ist von Interesse, weil es die beste Herstellungsmethode für katalytisch aktives Chromoxyd ist[2]). Es besitzt noch einen ziemlich großen Gehalt von Ammoniak[3]). Es wurde auch ein Präparat dargestellt durch Fällung mit Hexamethylentetramin, das sich aber im Aussehen und Verhalten an Präparat 2 anschloß.

Nach Aufbewahrung im mit Calciumchlorid getrockneten Luftstrom wurde zunächst das Emaniervermögen der beiden Präparate bei Zimmertemperatur bestimmt. Die dabei angewandte Methode wurde ausführlich bei ZIMENS[4]) beschrieben. Die Emaniervermögen betrugen etwa 35% (Präparat 1) und 60% (Präparat 2).

Bei fortlaufender Erhitzung in der Strömungsapparatur (Temperaturanstieg etwa 10°/min) stellte sich heraus, daß das Verhalten

[1]) H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. angew. Ch. **49** (1936) 865. [2]) W. A. LAZIER und J. V. VAUGHEN, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3080. [3]) P. N. RAIKOW, Z. analyt. Ch. **111** (1937) 179. [4]) K. E. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231.

der beiden Präparate im wesentlichen übereinstimmt. Es zeigten sich aber verschiedene Einflüsse der verwendeten Strömungsgase (Fig. 3a und 3b). Da eine Oxydation des Präparates mit Sauerstoff vermutet

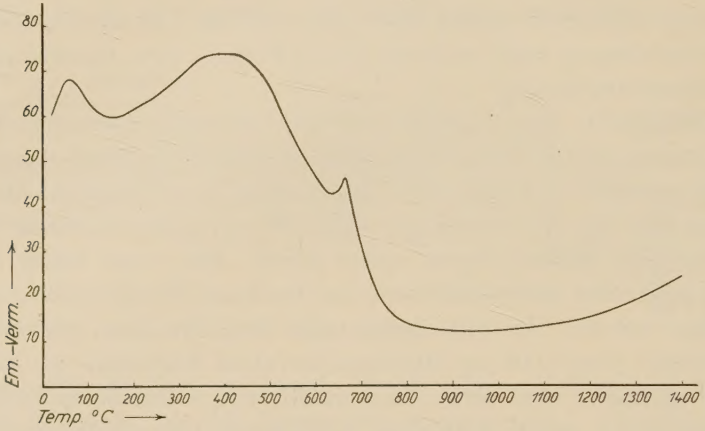

Fig. 3a. Chromhydroxyd erhitzt in reinstem Stickstoff.

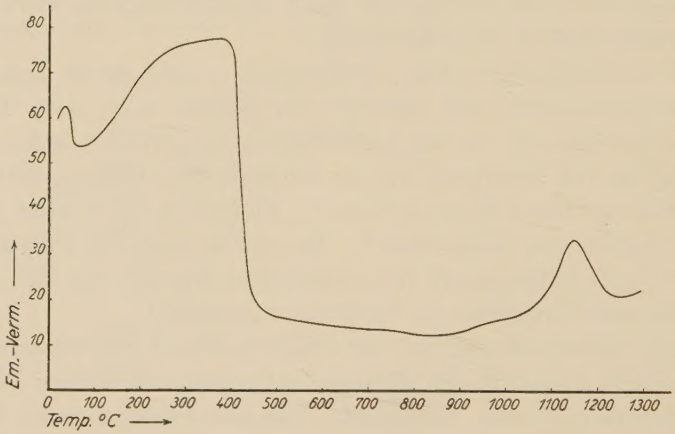

Fig. 3b. Chromhydroxyd erhitzt in Sauerstoff.

werden konnte, wurden die Kurven sowohl in reinstem Stickstoff[1]), als auch in gewöhnlichem Bombenstickstoff[2]), in Luft und in Sauerstoff aufgenommen.

[1]) Von der Osram G. m. b. H. geliefert, Sauerstoffgehalt $<10^{-4}\%$.
[2]) Sauerstoffgehalt etwa 1%.

Dabei stellte sich heraus, daß der Abfall des Emaniervermögens der in reinstem Stickstoff sich zwischen 400° bis 750° C langsam vollzieht und erst danach beschleunigt wird, in Sauerstoff bei 440° C innerhalb weniger Sekunden erfolgt. Die kleine Erhöhung des Emaniervermögens bei 650° C (Fig. 3a) ist wahrscheinlich verursacht durch die bei der Kristallisation abgegebene Wärme, die, wie Lazier und Vaughen[1]) festgestellt haben, beträchtlich sein kann.

Wie Röntgenaufnahmen ergaben, tritt während des Abfalles des Emaniervermögens Kristallisation des Chromoxyds ein. Der Abfall entspricht zweifellos dem von verschiedenen Verfassern beobachteten „Glüheffekt". Vielleicht erklären sich auch die Abweichungen in den Literaturangaben über das Eintreten des Glüheffektes durch den Einfluß der angewandten Gase.

Es blieb noch zu untersuchen, inwieweit die Verschiebung der Temperatur des Glüheffektes durch Reaktion mit dem Sauerstoff bedingt ist. Jedenfalls wurde bemerkt, daß in sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit dem An- und Abstieg des Emaniervermögens eine Zu- und Abnahme der Oxydation des Präparates parallel geht, wie an dem heißen wässerigen Auszug der einzelnen Präparate colorimetrisch festgestellt wurde (Diphenylaminreaktion auf Chromation). Diese Bestimmung sagt allerdings nichts aus über die Menge des Oxydationsproduktes bei den bestimmten Temperaturen selbst, da die Bestimmung der CrO_4-Ionen immer bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde und das Oxydationsprodukt erst bei der Abkühlung entstehen könnte.

Es wurde versucht nachzuweisen, ob schon bei Zimmertemperatur eine Oxydation stattfindet. Aus Chromhydroxyd wurde bei 250° in reinstem Stickstoff Chromoxyd hergestellt und im Gasstrom abgekühlt. Das Emaniervermögen bei Zimmertemperatur blieb fast konstant (Fig. 4). Dagegen zeigte sich sofort beim Überleiten von Sauerstoff ein schneller Abfall des Emaniervermögens. Sicher geschieht also etwas durch das Überleiten des Sauerstoffes. Analytisch dagegen konnte ein Chromatgehalt nicht nachgewiesen werden. Trotz eingehender Versuche ist der Mechanismus dieses Eingreifens noch nicht völlig aufgeklärt.

Die vorhergehenden Überlegungen zeigen, daß aus diesen Erhitzungskurven allein, nur recht qualitative Rückschlüsse über die Strukturänderungen des Präparates gezogen werden können. Um

[1]) W. A. Lazier und J. V. Vaughen, loc. cit.

die zu quantitativen Angaben nötige Schar von Funktionen (2) zu bestimmen, wurden Präparate mehrere Stunden bei verschiedenen Temperaturen vorbereitet bis in jedem Fall die Emanationsabgabe

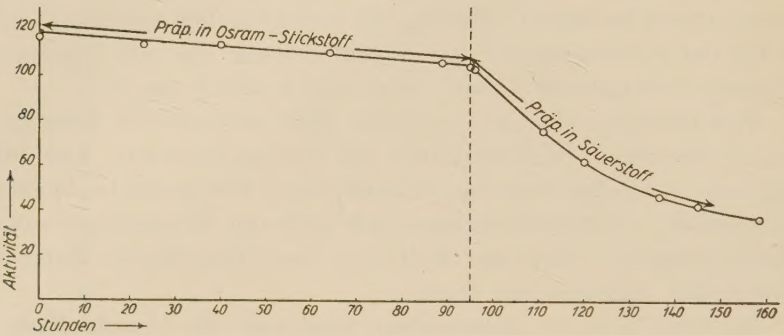

Fig. 4. Der Angriff von Sauerstoff auf oberflächenreiches Chromoxyd bei Zimmertemperatur.

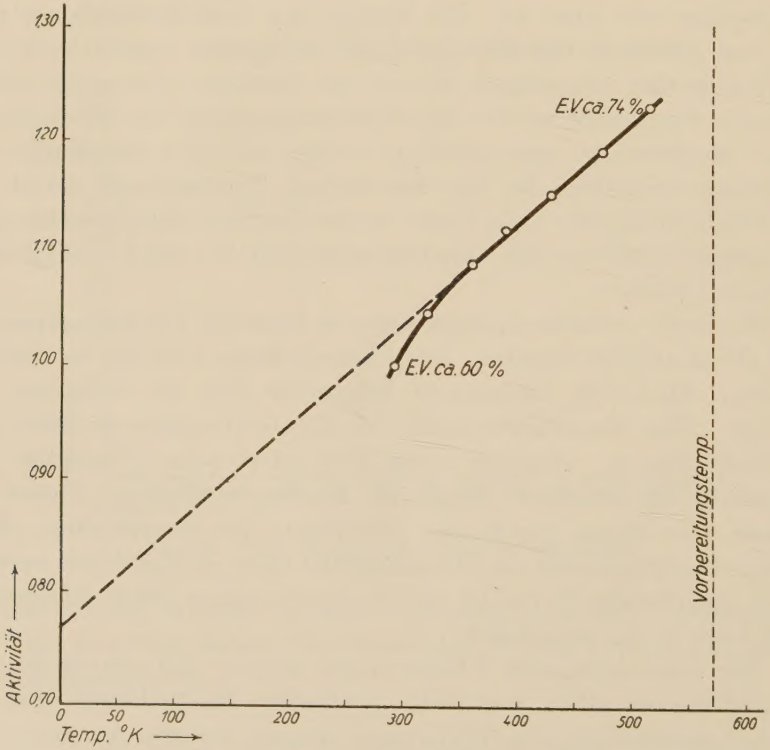

Fig. 5.

konstant war, so daß man sicher war, daß bei Temperaturen unterhalb dieser keine irreversiblen Änderungen im Präparat mehr eintreten würden. Bei Präparaten, die bis zu 400° C vorbereitet werden

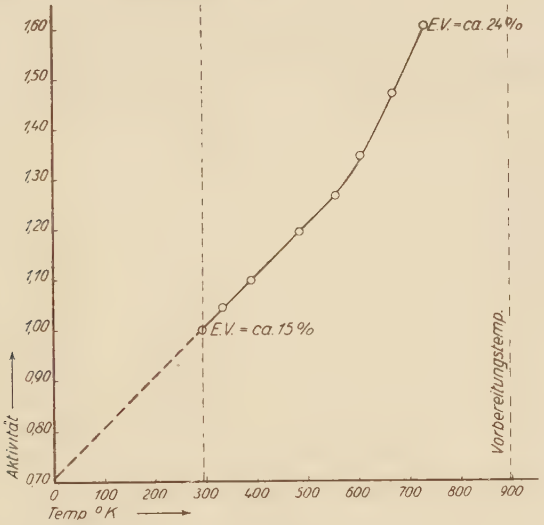

Fig. 6.

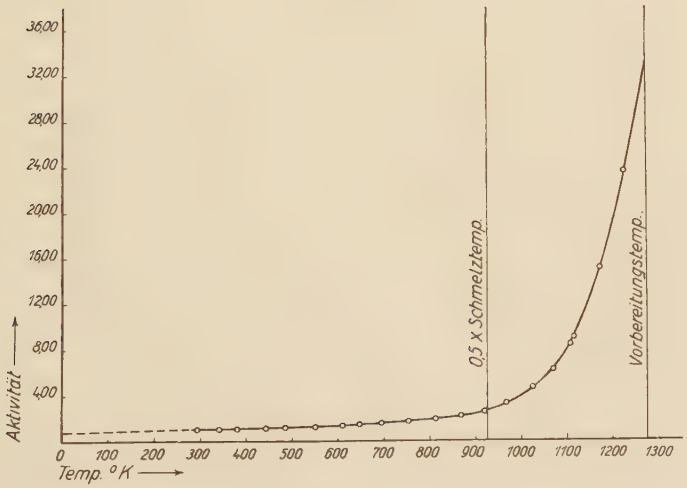

Fig. 7a.

sollen, genügt eine Erhitzung auf die gewünschte Temperatur von etwa 5 Stunden, um konstante Emanierwerte zu erzielen, während bei höheren Temperaturen etwa 15stündiges Erhitzen notwendig war.

Für jedes dieser Präparate läßt sich dann eine Funktion (1) bestimmen, die bis zur Vorbereitungstemperatur gültig ist. Als Kontrollversuch sind ähnliche Kurven mit Eisenhydroxyd[1]) aufgenommen,

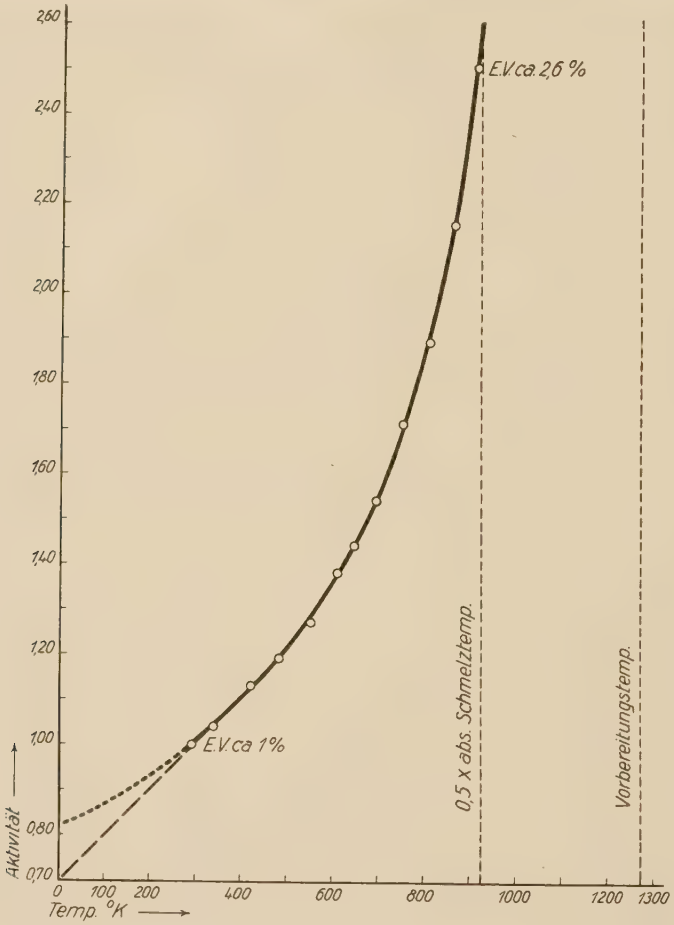

Fig. 7b.

Fig. 5, 6, 7a, 7b. Ausgewählte Kurven von Funktionsschar (2) für Eisenhydroxyd. Fig. 7b entspricht 7a, Ordinate 40mal vergrößert.

weil hier kein Sauerstoffeffekt zu befürchten war (Fig. 5, 6, 7a, 7b, 8, 9 und 10). Mit Chromhydroxyd waren die Kurven vom Typus 8

[1]) Diese Präparate wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Götte hergestellt, und zwar in ähnlicher Weise wie die Chromhydroxyde (Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 307).

und 9 (von Präparaten, die, wie vorher erwähnt, eine sehr starke Affinität für Sauerstoff auch bei Zimmertemperatur besaßen) nur wiederholbar, solange keine Spur von Sauerstoff das Präparat erreichte. Beim Eisenhydroxyd waren solche Kurven ohne weiteres zu bekommen. Die Aktivitäten sind relativ zur Zimmertemperaturaktivität (1) in jeder Kurve aufgezeichnet. Die eingetragenen Zahlen geben das Emaniervermögen an.

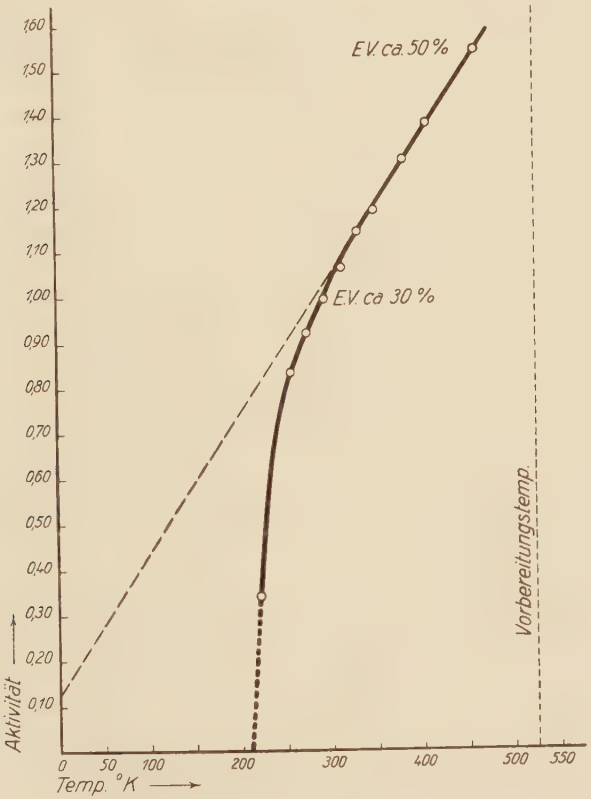

Fig. 8. Präparat 1.

Kurven 5, 8 und 9 zeigen unterhalb etwa 325° K (52° C) ein verstärktes Absinken der Aktivität. Dieser Effekt beruht auf der VAN DER WAALSschen Adsorption der Emanation. Bei einigen dieser Kurven wurde der Adsorptionseffekt zu tieferen Temperaturen weiter verfolgt (Fig. 8 und 9). Der hieraus abgelesene Kondensationspunkt

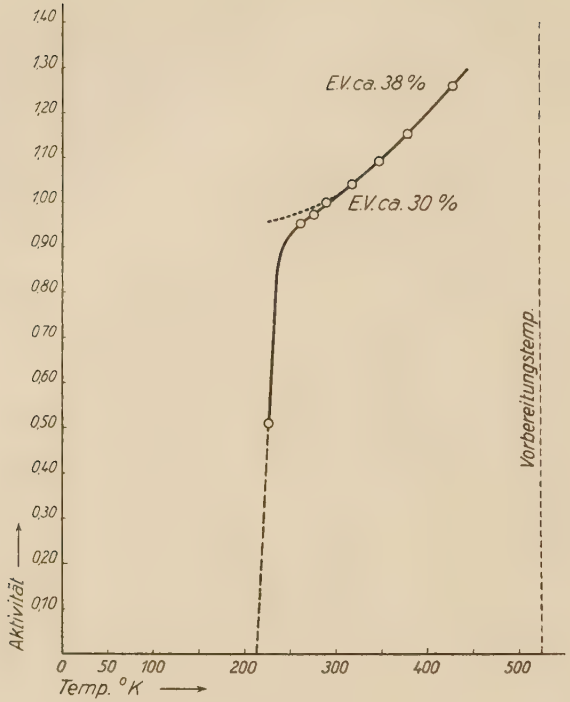

Fig. 9. Präparat 2.

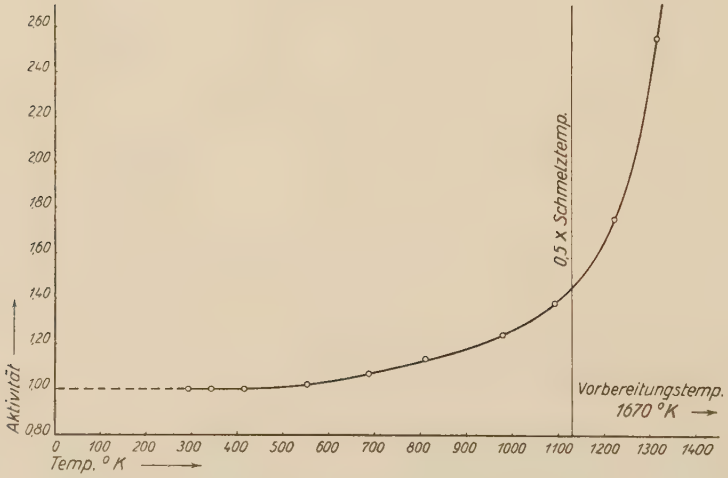

Fig. 10. Präparat 1.

Fig. 8, 9, 10. Ausgewählte Kurven von Funktionsschar (2) für Chromhydroxyd in reinstem Stickstoff.

ist etwa (210° K)[1]). Die Adsorption der Emanation läßt sich zwar bei Anwesenheit von Wasserdampf unterdrücken[2]). Dieser verursacht aber wieder weitere Störungen, so daß sich seine Anwendung nicht empfiehlt. Bei hocherhitzten oberflächenarmen Präparaten machte sich die Adsorption selbst bei Zimmertemperatur noch nicht bemerkbar.

Um die Bedeutung der Kurven vom Standpunkt der Strukturuntersuchungen klarer zu machen, kann man folgendes Bild zu Hilfe nehmen. Stellt man sich vor, daß sich die Emanation bis zum absoluten Nullpunkt wie ein ideales Gas verhielte und betrachtet man

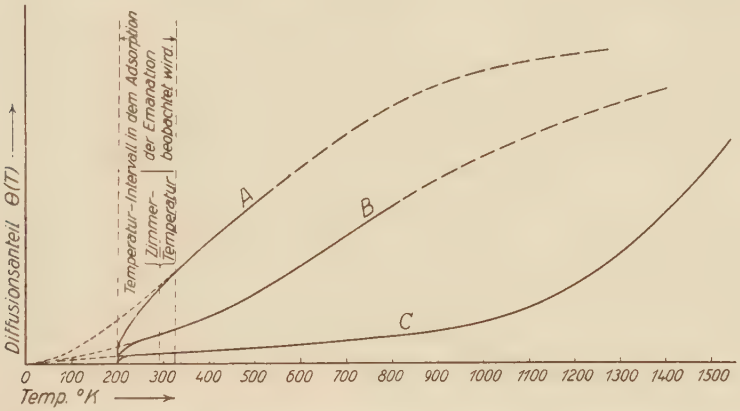

Fig. 11. Überblicksskizze. Die ausgezogenen Teile sind experimentell bestimmt; die gestrichelten extrapoliert.

nur den Diffusionsanteil $\Theta(T)$, so wird für diese Funktion im allgemeinen die in der gestrichelten Kurve A, Fig. 11 angegebene Gestalt zu vermuten sein, und zwar weil $\Theta(T)$ von der unteren Grenze $[\Theta(T=o)=O]$ einem oberen Grenzwert (Emaniervermögen $\ll 100\,\%$) zustreben muß.

Eine Erschwerung der Diffusion durch Veränderung des Präparates wird sich in einer Verflachung der Kurven ausprägen (Kurve B, Fig. 11 und Kurve C, Fig. 11). Da sich nun die Emanation nicht wie ein ideales Gas verhält, läßt sich experimentell nur ein Teil der Kurven verwirklichen. Dieser liegt, wie schon angegeben, zwischen 325° K und der Vorbereitungstemperatur des Präparates. Außer

[1]) Siehe Rutherford, Radioactive Substances and their Radiations. Cambridge, University Press 1913. S. 373. [2]) O. Hahn und M. Biltz, Z. physik. Chem. **126** (1927) 323.

diesem Teil sind bei den untersuchten Substanzen weder der obere Grenzwert ($E_{T=\infty}$) noch der untere ($E_{T=o}$) im allgemeinen genau zu bestimmen (siehe Kurven 5, 6, 8 und 9). Bei Substanzen, bei denen der durch Diffusion herausgelangende Anteil der Emanation bis zu hohen Temperaturen zu vernachlässigen ist (Kurventypus C, Fig. 11; siehe auch Fig. 7a und b, Fig. 10), läßt sich eine Extrapolation auf den unteren Grenzwert mit einiger Genauigkeit durchführen. Dieser entspricht dem Emanationsanteil der durch Rückstoß aus dem Präparat herauskommt. Bei sehr großen Veränderungen des auf diesem Wege abgeschätzten Rückstoßanteils kann man Aussagen über die Oberflächenänderungen des Präparates machen[1]).

In den anderen Fällen lassen sich wenigstens qualitative Angaben machen, für die aber ebenfalls, wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, sehr eingehende Versuche erforderlich sind. Insbesondere muß betont werden, daß die Erhitzungskurven vom Typus 3a und b an und für sich betrachtet, zu falschen Schlüssen führen können. Beim Betrachten der Fig. 8 sieht man, daß jener Prozeß, der den scharfen Abfall des Emaniervermögens (Fig. 3a) verursacht, nur scheinbar bei 440° C anfängt. In der Tat hat er mindestens schon 100° C früher eingesetzt, denn sonst wäre das Emaniervermögen nach Erreichen des Punktes bei 350° C, an dem die Kurve umzubiegen beginnt, noch weiterhin gestiegen.

Das Ansprechen der Emaniermethode auf Vorgänge im Gitter.

Im ersten Teil der Arbeit wurde noch nicht auf die interessanten Unregelmäßigkeiten eingegangen, die die Kurve 3b bei etwa 1300° C zeigt. Analoge Effekte sind in großer Zahl bei anderen Substanzen gefunden worden, die aber auf verschiedene Ursachen zurückgeführt worden sind. Bei der Betrachtung der Ergebnisse zeigte sich, daß die Effekte sich immer in dem Gebiet befinden, in dem nach Tammann der starke Anstieg der molekularen Beweglichkeit stattfindet[2]) (bei Temperaturen oberhalb etwa der halben Schmelztemperatur (in °K) für anorganische Substanzen).

Kolowrat[3]) untersuchte die Abhängigkeit der Emanationsabgabe von der Temperatur bei mit Radiumsalz versetztem Bariumchlorid und Bariumfluorid und fand in beiden Fällen eine große

[1]) M. Heckter, loc. cit. [2]) G. Tammann und Q. A. Nansuri, Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 119. G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 21. [3]) L. Kolowrat, loc. cit.

Unregelmäßigkeit bei höheren Temperaturen, die er auf molekulare Umwandlungen zurückführte.

Strassmann[1]) fand, daß ein schnell abgeschrecktes Bariumglas beim Wiedererhitzen einen stark ausgeprägten Anstieg des Emaniervermögens mit anschließendem Abfall liefert. Eine langsam abgekühlte Probe zeigte keinen solchen Effekt. Strassmann führt ihn auf die bekannte Tatsache zurück, daß abgeschreckte Gläser anisotrope Eigenschaften besitzen und sich in einem inneren Spannungszustand befinden.

Werner[2]) konnte durch Walzen von Barium—Zink-Legierungen bei Zimmertemperatur ein Präparat herstellen, das beim Erhitzen eine starke Unregelmäßigkeit des Emaniervermögens zeigte. Diese konnte durch vorheriges Tempern des Präparates verhindert werden. Er erklärte sie durch einen „Erholungsvorgang" des Gitters in einem engen Temperaturbereich, der durch eine starke Herabsetzung der Diffusionskonstante für Gasatome verursacht wird.

Hahn und Senftner[3]) haben den Effekt an Metallhydroxyden insbesondere an Eisen(III)hydroxyd beobachtet. Die Verhältnisse sind da weniger übersichtlich, und es wurde versucht, den Effekt durch Abgabe einer gewichtsmäßig nicht feststellbaren Wasserdampfmenge zu erklären. Die Ergebnisse dieser eingehenden Versuche sind sehr aufschlußreich. Der Effekt erscheint bei Temperaturen zwischen 800° und 1100° C, je früher, desto weniger ausgeprägt. Götte[4]) konnte sogar Eisenhydroxyde herstellen, die anfänglich den Effekt kaum zeigten, bei denen dieser aber durch nachträgliche Behandlung mit Wasserdampf bei 600° C hervorgerufen werden konnte.

Werner[5]) dehnte seine Versuche aus auf andere Metalle (Gold, Thallium, Nickel, Eisen, Molybdän) mit wesentlich demselben Ergebnis wie früher. Er fand, daß Vorbehandlung der Metalle mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen die Gestalt der Emaniervermögenskurven stark beeinflußte.

Auch bei Bariumoxalat fand Sagortschew[6]) eine Unregelmäßigkeit im Emaniervermögen bei höheren Temperaturen. Es gelang ihm die gewöhnlich herangezogenen Erklärungen (unwägbare Spuren Wasser oder andere Verunreinigungen oder ein plötzliches Zerplatzen

[1]) F. Strassmann, Naturwiss. **19** (1931) 502. [2]) O. Werner, Z. Metallkde **26** (1934) 265. [3]) O. Hahn und V. Senftner, loc. cit. [4]) H. Götte, loc. cit. [5]) O. Werner, Z. Metallkde **27** (1935) 215. [6]) B. Sagortschew, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 298.

der Teilchen) auszuschließen und bemerkenswerte Vermutungen über den Grund der Erscheinungen aufzustellen. Danach sollten durch den Austritt des Kristallwassers Fehlstellen im Gitter verbleiben, die dann beim weiteren Erhitzen den Effekt irgendwie verursachen.

Weitere Beispiele finden sich bei Erdalkalicarbonaten[1]) und Aluminiumoxyd[2]). In allen erwähnten Beispielen liegen die Unregelmäßigkeiten im Emaniervermögen ungefähr im Gebiet erhöhter Molekularbeweglichkeit (nach Tammann, Hedvall, Jost). Ein Teil dieser

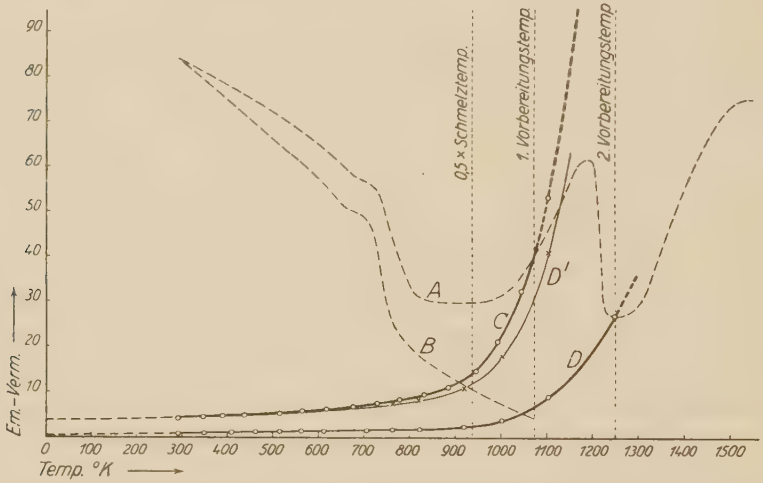

Fig. 12. Eisenhydroxyd. Kurve A: Gewöhnliche Erhitzungskurve. Kurve B: Emaniervermögen des Präparates bei Zimmertemperatur nach Vorerhitzung bei den eingetragenen Temperaturen. Kurve C: Emaniervermögen von Eisenhydroxyd nach Erhitzung auf 1075° K. Kurve D: Emaniervermögen von Eisenhydroxyd nach Erhitzung auf 1250° K. Kurve D': Kurve D mit viermal vergrößerter Ordinate.

Beispiele entspricht Umwandlungen des Gittertyps (Aragonit-Calcit[1])) (γ-Al_2O_3 $-$ α-Al_2O_3[2])) wie Röntgenaufnahmen zeigen. In den Fällen, wo keine Änderungen der Röntgenlinien auftreten, ist es naheliegend, den Effekt auf die Ausheilung von Fehlstellen zurückzuführen.

Von diesem Standpunkt ausgehend wurden Versuche mit Eisenhydroxyd angestellt, da bei Chromhydroxyd das Temperaturgebiet der Tammannschen Auflockerung experimentell ungünstig hoch liegt. Es wurden zwei von Götte[3]) hergestellte Eisenhydroxyde ausgewählt, von denen das eine im Gegensatz zum anderen einen stark ausgeprägten

[1]) K. E. Zimens, loc. cit. [2]) R. Jagitsch, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 49. [3]) H. Götte, loc. cit.

Effekt zeigte. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Fig. 12 graphisch dargestellt.

Kurve A zeigt das Verhalten des Eisenhydroxyds bei fortlaufender Erhitzung. Kurve B stellt die Emaniervermögen bei Zimmertemperatur nach Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen dar, gestattet also gewisse Aussagen über die Änderung der Teilchengröße durch das Erhitzen. Der Kurve C liegt ein schon vorbehandeltes Präparat zugrunde. Das Eisenhydroxyd war auf 1075° K (erste Vorbehandlungstemperatur) erhitzt worden, bis sich konstantes Emaniervermögen eingestellt hatte. Es ist wichtig zu bemerken, daß dieses konstante Emaniervermögen ohne vorheriges starkes Absinken bald eingestellt ist und praktisch erhalten bleibt; erst bei Annäherung an das Maximum der Kurve A erfolgt ein beschleunigter Abfall des Emaniervermögens auch bei isothermer Erhitzung. Kurve C gibt das Emaniervermögen dieses Präparates bei verschiedenen Temperaturen wieder. Kurve D entspricht Kurve C für das Präparat nach Vorbereitung auf eine höhere Temperatur 1250° K. Aus Kurve C ist ersichtlich, daß der Anstieg des Emaniervermögens früher anfängt als es nach Kurve A erscheint, wo die Erhöhung durch den Kristallisationsvorgang (Kurve B) verdeckt wird. Erst aus diesen Kurven geht nun zweifellos hervor, daß der zu dem Maximum führende Anstieg des Emaniervermögens die normale Erhöhung der thermischen Energie als Ursache hat. Der Abfall nach diesem Anstieg dagegen ist das Problem, das geklärt werden muß. Bei diesen hohen Temperaturen kommt praktisch alle Emanation durch Diffusion heraus. Das Emaniervermögen ist also nur von zwei Faktoren abhängig.

a) Von dem Bruchteil der Emanationsatome die ausreichende Energie besitzen, um ihre Plätze verlassen zu können. Dieser Bruchteil ist nach der kinetischen Theorie gleich $\int_{\zeta_0}^{\infty} f(\zeta) d\zeta$, wobei ζ_0 die Energie ist, die ein Atom besitzen muß, um durch das Gitter diffundieren zu können und $f(\zeta)$ die Boltzmannsche Verteilungsfunktion für die Temperatur T bedeutet.

b) Von der Weglänge, die die Atome zurücklegen müssen, um hinauszugelangen (Funktion der Teilchengröße).

Die Frage ist nun, ob der Abfall des Emaniervermögens beim Eisenhydroxyd auf Grund einer plötzlichen Erhöhung von ζ_0[1]) oder

[1]) O. Werner, loc. cit.

durch eine Änderung der Teilchengröße erfolgt. Aus dem ersten Teil der Arbeit wurde ersichtlich, daß man bei hocherhitzten Präparaten den durch Rückstoß hinausgelangenden Anteil der Emanation ziemlich genau schätzen kann, und man dadurch ein gewisses Maß für die effektive Teilchengröße bekommt. Kurven C und D zeigen, daß der Abfall des Emaniervermögens mit starkem Zusammensintern des Präparates verknüpft ist, da eine Verkleinerung des Rückstoßanteiles auf den vierten Teil stattgefunden hat. Das andere Eisenhydroxyd dagegen, das zwischen 1000° K bis 1300° K beim Erhitzen fast keine entsprechende Unregelmäßigkeit aufwies, zeigte auch keine Verkleinerung des Rückstoßanteiles, also keine Vergrößerung der Teilchen.

Aus dem Verhalten der beiden Präparate ist nun zu schließen, daß der Abfall des Emaniervermögens nicht direkt durch Erhöhung von ζ_0 erfolgt, sondern durch das Zusammenlagern von Teilchen und Verlängerung des Diffusionsweges. Der steile Anstieg erfolgt bei Kurve D nur scheinbar bei einer höheren Temperatur als bei Kurve C, wie man leicht feststellen kann, wenn man die Ordinate von Kurve D entsprechend vergrößert (diese Vergrößerung gibt die Ordinate von Kurve D′ = viermal die Ordinate von Kurve D). Dadurch gleicht man in erster Annäherung die Unterschiede im Diffusionsweg bzw. in der Teilchengröße aus und kann erst dann die Zunahme der Emaniervermögen als Maß für die Beweglichkeit der Emanationsatome betrachten. Wie vorsichtig man in der Auswertung der mit der Emaniermethode erhaltenen Kurven sein muß, zeigen die Schlüsse von Fricke und Mumbrauer[1]), die bei Berylliumoxyd einen anomal frühen Anstieg des Emaniervermögens im Gegensatz zu Eisenoxyd vermuteten. Der scheinbar frühe Anstieg ist einfach auf den großen Unterschied zwischen den für die beiden Kurven verwendeten Maßstäben zurückzuführen (vgl. Kurven 7a und 7b).

Um den von Hahn und Senftner beim Eisenhydroxyd beobachteten Effekt zu erklären, genügt also schon die Annahme, daß eine Änderung der Teilchengröße stattfindet; ein sicherer Anhalt, daß auch eine Vergrößerung von (ζ_0) (Ausheilungsprozeß) stattfindet, der aus größeren Unterschieden zwischen Kurve C und Kurve D′ hervorgehen würde, findet sich nicht. Die plötzliche Teil-

[1]) R. Mumbrauer und R. Fricke, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 1.

chenvergrößerung wird aber wahrscheinlich[1])[2]) durch einen Gitterumbauprozeß ausgelöst.

Die erhaltenen Ergebnisse können zusammenfassend folgendermaßen erklärt werden. Im allgemeinen befinden sich Präparate nach der Herstellung nicht im energieärmsten stabilen Zustand, sondern sind durch unvollständige deformierte Gitter ausgezeichnet. Da beim Erhitzen der Bruchteil der Atome, die die Mindestenergie zum Platzwechsel besitzen, vergrößert wird, wächst auch die Tendenz zur Ausheilung des Gitters. Die Emaniermethode zeigt, daß die Beweglichkeit der Gitterbausteine in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tammann in der Gegend des halben absoluten Schmelzpunktes (bei anorganischen Substanzen) sehr stark zunimmt (Kurve 7a und 10). Gerade in diesem Gebiet ist die Ausheilung des Gitters und sind auch Umwandlungen zu erwarten. Ferner ist zu vermuten, daß bei der erhöhten Beweglichkeit der Bausteine bei höheren Temperaturen Fehlstellen nicht nur verschwinden, sondern auch durch Eindringen von fremden Atomen (z. B. bei Behandlung mit Wasserdampf, Wasserstoff oder bei Reaktion im festen Zustand) erzeugt werden können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Wert der Emaniermethode von der zu untersuchenden Substanz abhängt. So liegen die Verhältnisse bei amorphen Oxydhydraten viel komplizierter als bei kristallisierten Salzen und bei Metallen. Wertvoll dürfte die Methode zur Charakterisierung der Einzelkomponenten bei Reaktionen im festen Zustand sein. So gestattet sie Angaben über den Temperaturbeginn des Platzwechsels und gewisse Aussagen über Änderungen der Teilchengröße. Bei der Aufklärung der engen Beziehungen, die zwischen diesen Größen und dem chemischen Verhalten bei den Reaktionen bestehen[3]), dürfte sie durchaus von Nutzen sein.

Herrn Prof. Hahn möchte ich für die mir gewährte Gastfreundschaft in seinem Institut und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Besonderen Dank möchte ich auch Herrn Dr. Starke für seine dauernde Hilfsbereitschaft aussprechen.

[1]) K. E. Zimens, loc. cit., S. 252; S. Flügge und K. E. Zimens, Z. physik. Chem. **42** (1939) 179. [2]) W. Borchert, Z. Kristallogr. **93** (1936) 28. [3]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. J. A. Barth, Leipzig 1938.

Printed in Germany.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1914 wurde ich Leslie Gladstone Cook als Sohn des Pfarrers William Cook in Paris, Canada, geboren. Die ersten Schuljahre verbrachte ich auf der Volksschule. Von 1927—1932 besuchte ich das Collegiate Institute of Brantford, das ich im Juni 1932 mit der Matriculation verließ. Ab Herbst 1932 besuchte ich die Universität of Toronto, an der ich im Frühjahr 1936 die B. A.-Prüfungen ablegte. Im September 1936 begann ich im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem, unter Leitung von Prof. Otto Hahn mit der Ausführung meiner Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren in Toronto die Herren Professoren Allan, E. Burton, L. Gilchrist, W. Lash Miller; in Berlin O. Erbacher, O. Hahn, K. Philipp, C. F. von Weizsäcker.